# Impactos das Tecnologias nas Ciências Exatas e da Terra 2

Nauana Hay Paiva (Organizadora)



Nauana Hay Paiva (Organizadora)

## Impactos das Tecnologias nas Ciências Exatas e da Terra 2

Atena Editora 2019

#### 2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profa Dra Antonella Carvalho de Oliveira Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Karine de Lima Revisão: Os autores

#### Conselho Editorial

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto - Universidade Federal de Pelotas Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho - Universidade de Brasília Profa Dra Cristina Gaio - Universidade de Lisboa

Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior - Universidade Estadual de Ponta Grossa Profa Dra Daiane Garabeli Trojan - Universidade Norte do Paraná Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva - Universidade Estadual Paulista Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia Prof. Dr. Eloi Rufato Junior - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Prof. Dr. Fábio Steiner - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco - Universidade Federal de Santa Maria Prof. Dr. Gilmei Fleck - Universidade Estadual do Oeste do Paraná Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Girlene Santos de Souza - Universidade Federal do Recôncavo da Bahia Profa Dra Ivone Goulart Lopes - Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice Profa Dra Juliane Sant'Ana Bento - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior - Universidade Federal Fluminense Prof. Dr. Jorge González Aguilera - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lina Maria Goncalves – Universidade Federal do Tocantins Profa Dra Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa Profa Dra Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos - Universidade Federal do Maranhão Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza - Universidade do Estado do Pará Prof. Dr. Takeshy Tachizawa - Faculdade de Campo Limpo Paulista Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior - Universidade Federal do Oeste do Pará Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior - Universidade Federal de Alfenas

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Lima Gonçalves - Universidade Estadual de Ponta Grossa Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme - Universidade Federal do Tocantins

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

134 Impactos das tecnologias nas ciências exatas e da terra 2 [recurso eletrônico] / Organizadora Nauana Hay Paiva. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. - (Impactos das Tecnologias nas Ciências Exatas e da Terra; v. 2)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-053-7

DOI 10.22533/at.ed.537192201

1. Ciências exatas. 2. Tecnologia. I. Paiva, Nauana Hay. II. Série.

CDD 016.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior - CRB6/2422

DOI O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais. www.atenaeditora.com.br

### SUMÁRIO

CAPITULO 11
O ALUNO COMO SUJEITO ATIVO NO PROCESSO DE ENSINO-APRENDIZAGEM: OS IMPACTOS DAS METODOLOGIAS ATIVAS EM DIFERENTES MODALIDADES DA EDUCAÇÃO BÁSICA Sidney Silva Simplicio Alexsandra da Costa Andrade Maria do Socorro Tavares Cavalcante
DOI 10.22533/at.ed.5371922011
CAPÍTULO 215
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE FOLHAS DE GOIABEIRAS: UMA REVISÃO DE LITERATURA  Luiza Alves Mendes Amélia Carlos Tuler Carolina de Oliveira Bernardes Drielli Canal Marianna Junger de Oliveira Garozi José Henrique Soler Guilhen Lidiane Gomes dos Santos  DOI 10.22533/at.ed.5371922013
INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DE NI(II) EM BIOCARVÕES ORIUNDOS DAS CASCAS DE EUCALIPTO E PALHA DE CAFÉ  Ruan de Oliveira Alves D'avila Leal Polastreli Ueslei Giori Favero Yago Ricardo de Oliveira Tiago Guimarães Lucas Destefani Paquini Bruno Regis Lyrio Ferraz Renato Ribeiro Passos Demetrius Profeti Luciene Paula Roberto Profeti  DOI 10.22533/at.ed.5371922014
CAPÍTULO 430
AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO(II) UTILIZANDO BIOCARVÕES DE PALHA DE CAFÉ COMO MATERIAL ADSORVENTE  Ueslei Giori Favero Yago Ricardo de Oliveira D'avila Leal Polastreli Ruan de Oliveira Alves Tiago Guimarães Lucas Destefani Paquini Bruno Regis Lyrio Ferraz Renato Ribeiro Passos Demetrius Profeti Luciene Paula Roberto Profeti  DOI 10.22533/at.ed.5371922015

CAPÍTULO 5
DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA FLUTRIAFOL UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FE/NI, FE/CU E CU COM ANÁLISE POR GC/MS
Maxwell Daniel de Freitas
Karla Moreira Vieira
Vanessa Moreira Osorio
Isabela Cristina de Matos Cunha Renata Pereira Lopes Moreira
DOI 10.22533/at.ed.5371922016
CAPÍTULO 650
ANÁLISE TEMPORAL DA PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA DO MUNICÍPIO DE ARROIO DO PADRE/RS, ENTRE OS ANOS DE 2001 E 2016
Alison André Domingues Teixeira
Clismam Soares Porto
Alexandre Felipe Bruch Angélica Cirolini
Marciano Carneiro
Jéssica Stern Behling
DOI 10.22533/at.ed.5371922017
CAPÍTULO 763
MAPEAMENTO DO USO DA TERRA E SEUS CONFLITOS EM ÁREAS DE PRESERVAÇÃO
PERMANENTE NO MUNICÍPIO DE ARROIO DO PADRE, RS
Alison André Domingues Teixeira
Clismam Soares Porto
Angélica Cirolini Alexandre Felipe Bruch
Marciano Carneiro
Marinêz da Silva
DOI 10.22533/at.ed.5371922018
CAPÍTULO 8
AVALIAÇÃO DA CONDIÇÃO CORPORAL DOS CÃES DOMICILIADOS DO MUNICÍPIO DE REALEZA/PR
Jhenifer Cintia Beneti
Anne Caroline de Aguiar Pesenti
Andressa Silveira dos Santos Glauco Eleutherio da Luz
Everton Artuso
Luciana Pereira Machado
DOI 10.22533/at.ed.5371922019
CAPÍTULO 981
IMPACTO DO TURISMO SOBRE A HIDROGRAFIA DO PARQUE ESTADUAL MARINHO DE AREIA VERMELHA, CABEDELO/PB: CONTRIBUIÇÕES PARA GESTÃO AMBIENTAL
Daniel Silva Lula Leite
George Emmanuel Cavalcanti de Miranda

DOI 10.22533/at.ed.53719220110

CAPÍTULO 1098
ESTUDO GEOLÓGICO E DO COMPORTAMENTO ESTRUTURAL EM ÁREA PARA PRODUÇÃO DE BRITA EM VERA CRUZ (RS)
Cândida Regina Müller Thays França Afonso
Leandro Fagundes Luis Eduardo Silveira da Mota Novaes'
DOI 10.22533/at.ed.53719220111
OADÍTU O 44
CAPÍTULO 11
TORNÁDICA EM TAQUARITUBA/SP
Kelli Silva de Lara Allef Patrick Caetano de Matos
André Becker Nunes
DOI 10.22533/at.ed.53719220112
CAPÍTULO 12115
SOBRE A INTERAÇÃO DE PÓRTICOS PLANOS COM O MEIO CONTÍNUO MODELADOS PELO MEC
Welky Klefson Ferreira de Brito
José Marcílio Filgueiras Cruz Ângelo Vieira Mendonça
DOI 10.22533/at.ed.53719220113
CAPÍTULO 13
FÍSICA DO MEIO AMBIENTE: ESTADO DA ARTE
Thiago Moura Zetti
Milton Souza Ribeiro Miltão
DOI 10.22533/at.ed.53719220114
CAPÍTULO 14146
ESTUDO DO GRUPO DE POINCARÉ E DE SUAS REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS
Ana Camila Costa Esteves Milton Souza Ribeiro Miltão
DOI 10.22533/at.ed.53719220115
CAPÍTULO 15165
UMA REVISÃO SOBRE O PROBLEMA DE POSICIONAMENTO NO PROJETO DE CIRCUITOS INTEGRADOS MODERNOS
Mateus Paiva Fogaça
Jacques de Jesus Figueiredo Schmitz Junior Paulo Francisco Butzen
Cristina Meinhardt
DOI 10.22533/at.ed.53719220116
CAPÍTULO 16188
UMA IMPLEMENTAÇÃO DE CONTROLADOR DE ACESSOS DE BAIXO CUSTO UTILIZANDO CARTÕES RFID
Wagner Loch Rafael lankowski Soares
i iaiadi iaiinuwani Juaida

DOI 10.22533/at.ed.53719220117

CAPÍTULO 17193
AGROQUÍMICOS: LEVANTAMENTO DO USO NA CIDADE DE FORMOSA DA SERRA NEGRA/MA E UMA PROPOSTA PARA TRABALHOS EM SALA DE AULA
Janyeid Karla Castro Sousa Jemmla Meira Trindade Moreira Andréa Soares de Souza Barros
DOI 10.22533/at.ed.53719220118
SOBRE A ORGANIZADORA209

## **CAPÍTULO 5**

## DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA FLUTRIAFOL UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE FE/NI, FE/CU E CU COM ANÁLISE POR GC/MS

#### **Maxwell Daniel de Freitas**

Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Aplicadas

João Monlevade - Minas Gerais

#### **Karla Moreira Vieira**

Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Aplicadas João Monlevade- Minas Gerais

#### Vanessa Moreira Osorio

Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, Departamento de Química e Física Alegre - Espírito Santo

#### Isabela Cristina de Matos Cunha

Universidade Estadual de Campinas,

Departamento de Química

Campinas - Paulo

#### **Renata Pereira Lopes Moreira**

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química

Viçosa - Minas Gerais

RESUMO: A aplicação do fungicida flutriafol para o tratamento de pragas é uma prática comum no ramo agrícola, apesar de apresentar mobilidade em solo e água e uma meia vida relativamente alta, ainda é muito usado devido ao seu potencial de combate e facilidade de aplicação. Visto isso, temos que é grande as chances de contaminação do meio ambiente,

por meio desse resíduo agrícola, não somente em solo mas em matrizes de água também. Neste trabalho foram utilizadas nanopartículas de Fe/Ni, Fe/Cu e Cu para a degradação do fungicida Flutriafol em matrizes de água. Após 180 min de tratamento conseguiramse taxas de degradação de 90,0 % para as nanopartículas de Fe/Ni e de 80,0 % para as nanopartículas de Fe/Cu e Cu. Essas taxas de degradação foram determinadas por GC/ MS. Para a realização das análises por GC/ MS foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia de extração do meio aquoso do flutriafol por ELL-PBT. Com a utilização de ferramentas estatísticas dos planejamentos fatoriais 23 completo e Composto Central Cubico (modelo quadrático) foi possível realizar a otimização desta metodologia.

**PALAVRAS-CHAVE:** Flutriafol, nanopatículas, GC/MS, Otimização Multivariada.

ABSTRACT: Application of the fungicide to float for pest management is a common action in the agricultural field, despite its mobility in soil and water and a relatively high shelf life, it is still widely used for its combat potential and ease of application. This has been found in the metered of halves of aqua. Fe / Ni, Fe / Cu and Cu nanoparticles were used for the degradation of the fungicide Flutriafol in water matrices. After 180 min of treatment, degradation rates

of 90.0% for Fe / Ni nanoparticles and 80.0% for Fe / Cu and Cu nanoparticles were obtained. The degradation rates were determined by GC/MS. In order to perform the GC-MS analyzes, it was necessary to develop a methodology for extracting the aqueous medium from ELL-PBT flotation. With the use of a set of tools, the plans were completed successfully.

**KEYWORDS:** Flutriafol, nanoparticles, GC/MS, Multivariate Optimization.

### 1 I INTRODUÇÃO

O Brasil é uma potencia mundial no setor agrícola sendo o maior produtor de café e segundo maior consumidor (ABASTECIMENTO,2017), onde para obter eficiências cada vez maiores emprega diversas técnicas de controle de pragas. O uso de agrotóxicos é bastante comum, contudo este apresenta potenciais riscos ambientais e sociais que devem ser analisados como seu elevado grau de contaminação de afluentes, riscos para a vida animal e vegetal e as consequências disso para a sociedade moderna (ALMEIDA,CARNEIRO e VILELA, 2009).

Os fungicidas são utilizados para inibir ou matar especificamente um fungo causador de uma doença em uma cultura (McGRATH,2004), são amplamente utilizados devido a sua eficácia e tempo de duração. Nosso alvo de pesquisa é o flutriafol fungicida da classe dos triazois, atua como inibidor da biossíntese de ergosterol e caracteriza-se por ser altamente eficaz no controle de ascomicetos, basidiomicetos e deuteromicetos. Os triazóis são fungicidas que possuem ação sistêmica, excelente atividade protetora, curativa, antiesporulante, eficiência em doses relativamente baixas e apresentam risco médio de selecionarem raças resistentes (OLIVEIRA, 2011).

O flutriafol é usado em diversas culturas como café, banana, maçã, cereais, chicória, milho, linho, uva, vagem, feijão, batata, mamão, algodão e melão (MAPA, 2016). Ele é bastante empregado na cultura de café, visto que o Brasil é o maior produtor de café do mundo (ABASTECIMENTO, 2017), mostra- se assim que a empregabilidade do flutriafol em lavouras é grande e por consequência os riscos ao meio ambiente se tonam maiores. Devido a sua alta mobilidade há registros de resíduos de flutriafol em lençóis freáticos e rios próximos a regiões agrícolas (DELLAMATRICE *et. al.*, 2014).

Atualmente há um significativo número de publicações com estudos a respeito das nanopartículas e seu potencial. Embora a comunidade cientifica, não chegue a um consenso a respeito de sua definição, um resumo do documento PAS71, desenvolvido no Reino Unido define nanopartícula como, um corpo tendo uma dimensão da ordem de 100 nm ou menor (INDÚSTRIA, 2005).

As nanopartículas bimetálicas, que são de alta reatividade devido ao aumento da razão entre a área superficial e o volume do material (LIU et al., 2014). A diversidade de estruturas, composições e propriedades das nanopartículas bimetálicas permitem a sua ampla aplicação (BURDA, 2005), sendo que sua aplicação na eliminação de

metais pesados, compostos orgânicos halogenados, compostos nitro e azo e oxiânions tem atraído uma atenção especial para estes materiais (LIU et al., 2014).

Assim o atual trabalho visa o estudo da aplicação dessas nanopartículas bimetálicas como agente degradante do fungicida flutriafol. Essas nanopartículas foram desenvolvidas por Ourique e colaboradores, cuja a caracterização foi apresentada previamente no artigo publicado em 2018 (OURIQUE et al., 2018).

#### **2 I MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS**

#### 2.1 PURIFICAÇÃO DO FLUTRIAFOL COMERCIAL

A solução comercial de flutriafol utilizada na plantação do café arábica foi adquirida no comércio local da cidade de Manhuaçu – MG. Esta solução possui 25% do flutriafol em sua composição sendo o restante outros ingredientes não especificados pela empresa fabricante. Desta forma, foi realizada uma extração líquido – líquido da solução com éter com o objetivo de obter o flutriafol purificado.

Em um béquer de 200,0 mL e com o auxilio de uma proveta de 25,0 mL adicionouse 20,0 mL da solução de flutriafol e 35,0 mL de éter etílico. Agitou-se a solução em um agitador magnético por aproximadamente 3 minutos. Após a agitação e decantação, pesou-se um béquer de 200,0 mL limpo e seco e recolheu o sobrenadante. Esperou-se até que o éter evaporasse, pesou-se novamente o béquer com a amostra purificada. A massa de flutriafol extraída foi de aproximadamente 0,500 g.

A partir do sólido obtido foi preparada uma solução estoque de flutriafol de concentração 1,00 g/L em acetonitrila.

#### 2.2 PARÂMETROS DE ANÁLISE EM CG/MS

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo-GC (Shimadzu QP Plus 2010) - equipado com detector de espectrometria de massas (Shimadzu QP Plus 2010), localizado no Instituto de Ciências Exatas e Aplicadas, Campus avançado da UFOP em João Monlevade.

Os parâmetros utilizados foram os mesmos utilizados por Caetano e colaboradores, 2016. O método utilizado teve a temperatura do forno iniciada em 70 °C, mantida por 2 min. Logo em seguida foi aumentada com uma taxa de 10 °C/min até 290 °C permanecendo por 5 min e terminando com um aumento de 10 °C/min até 300 °C permanecendo por 2 min. A temperatura do injetor foi mantida a 250 °C no modo splitless durante 2 min. A análise foi realizada no modo SIM (analisando os íons m/z =123, 164 e 219).

#### 2.3 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 23 COM PONTO CENTRAL

No processo de otimização multivariada de triagem realizou-se o planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> com ponto central e em seguida o planejamento composto central como superfície de respostas, para se obter melhores respostas analíticas do procedimento de extração líquido-líquido com partição a baixa temperatura (ELL-PBT).

Na etapa de triagem foi utilizado o planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> e as variáveis selecionadas foram a proporção de solução aquosa de flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/acetonitrila, tempo de agitação e concentração de sal (NaCl).

Todos os fatores foram investigados em dois níveis (máximo e mínimo) e um ponto central, totalizando 11 experimentos. Na Tabela 1 encontram-se os níveis das três variáveis que foram estudados.

Variáveis	Mínimo (-1)	Ponto central (0)	Máximo (+1)
Proporção solução aquosa flutriafol / acetonitrila	1:1	1:1,5	1:2
Tempo de agitação (min)	2	4	6
Adição de NaCl (mg/L)	0	0,2	0,4

**Tabela 1**- Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>.Os valores -1 e +1 representam os níveis codificados, sendo as variáveis: 1- solução aquosa flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/ acetonitrila; 2- Tempo de agitação (min); e 3- Adição de NaCl (mg/L).

Após o preparo de cada amostra, estas por sua vez foram levadas ao freezer e aguardamos o tempo necessário para a separação das fases (overnight), em a água congelou na parte inferior e retiramos a solução orgânica na parte superior (que não congelou). Feito isso passamos a fase orgânica por um papel de filtro com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ajustamos o volume para 4,00 mL (acetonitrila). Posteriormente, essas amostras foram analisadas por GC/MS.

# 2.4 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL - MODELO QUADRÁTICO CÚBICO DE TRÊS VARIÁVEIS

Após analise dos resultados obtidos na triagem selecionaram-se as variáveis e as interações que foram significativas para o processo de extração do flutriafol para aplicação da metodologia de superfície de resposta a fim de obter a melhor condição de extração do flutriafol da solução aquosa. Para um melhor estudo do comportamento das mesmas, aplicou-se o planejamento composto central modelo quadrático cúbico de três variáveis. As variáveis e os níveis estudados na etapa do processo de otimização usando superfície de resposta são mostrados na Tabela 2.

Variáveis	Mínimo (-1)	Ponto Central (0)	Máximo (+1)
Proporção solução aquosa flutriafol / acetonitrila	1:0,5	1:1	1:1,5
Tempo de agitação (min)	2	4	6
Adição de NaCl (mg/L)	0,2	0,4	0,6

**Tabela 2-** Fatores e níveis do planejamento composto central, sendo o nível 0, composto dos valores das variáveis estudadas na triagem e que proporcionaram melhor área para o pico de flutriafol. Sendo as variáveis estudadas 1- proporção solução aquosa flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/acetonitrila; 2- Tempo de agitação (min); e 3- Adição de NaCl (mg/L).

Após a extração do flutriafol de acordo com cada condição determinada no em cada experimento do planejamento composto central, a parte orgânica recolhida foi filtrada em um papel de filtro com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ajustamos o volume para 4,00 mL de acetonitrila. Posteriormente foram analisadas por GC/MS.

#### 2.5 ESTUDO UNIVARIADO

O resultado da metodologia de superfície de resposta indicou que a única variável significativa para o sistema, no nível de significância de 0,05, é a proporção solução aquosa/acetonitrila. Desta maneira foi realizado um estudo univarido dessa proporção variando nas proporções de 1:0,25; 1:0,4; 1:0,6; e 1:0,75. Os resultados foram comparados e aquele que apresentou maior área cromatográfica foi considerado como a condição ideal.

Todo o procedimento experimental foi realizado de acordo com o descrito nos itens 2.3 e 2.4, sendo posteriormente as amostras analisadas por GC/MS de acordo com as condições apresentadas no item 2.2.

#### 2.6 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA EM MEIO AQUOSO

Para o processo de degradação do flutriafol, preparamos uma solução aquosa com concentração de 4,00 mg/L de flutriafol e 0,6 mg/L de cloreto de sódio. Essa solução foi usada para o processo de degradação utilizando as nanopartículas de Fe/Ni, Fe/Cu e Cu. Em um béquer de 1,00 L foi adicionado 400,00 mL da solução aquosa com concentração de 4,00 mg/L de flutriafol e 0,6 mg/L de cloreto de sódio. Este béquer foi colocado em uma mesa agitadora (250 rpm) e adicionado 0,0400g de nanopartículas (proporção final de 0,1 g/L de nanopartículas).

Alíquotas de 4,0 mL, com o auxilio de uma seringa, foram retiradas com os tempo variando de 10 minutos ate a marca de uma hora, a partir daí foram retiradas com a tempo variando de 30 minutos ate a marca de três horas. Essas alíquotas foram filtradas com o auxilio de um filtro de seringa de membrana de nylon hidrofílico.

Essas amostras foram submetidas ao processo de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura com a proporção solução aquosa tratada/acetonitrila de 1:0,5. A parte orgânica foi extraída e filtrada com o auxílio de um papel de filtro com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para então serem analisadas por GC/MS. Esse procedimento foi realizado para cada nanopartícula (Fe/Ni, Fe/Cu e Cu).

#### **3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### 3.1 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 23 COM PONTO CENTRAL

As seleções das variáveis para o planejamento de triagem foi escolhida de acordo com o processo de ELL-PBT e estudos prévios realizados no laboratório

Todos os onze experimentos foram realizados como descritos no item 2.3 e após serem analisados por GC/MS. Para cada experimento, as áreas dos picos referentes a m/z = 123 (íon de maior intensidade) foram extraídas e inseridas na planilha eletrônica (TEÓFILO,2006), no qual a Tabela 3 mostra os resultados obtidos.

Ensaio	Proporção H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN (v:v)	Tempo (min)	Adição de Sal (mg*L <sup>-1</sup> )	A <sub>cro</sub>
1	-1 (1:1)	-1 (2)	-1 (0)	1934,0
2	+1 (1:2)	-1 (2)	-1 (0)	1317,0
3	-1 (1:1)	+1 (4)	-1 (0)	2001,0
4	+1 (1:2)	+1 (4)	-1 (0)	1019,0
5	-1 (1:1)	-1 (2)	+1 (0,4)	1314,0
6	+1 (1:2)	-1 (2)	+1 (0,4)	712,0
7	-1 (1:1)	+1 (4)	+1 (0,4)	2033,0
8	+1 (1:2)	+1 (4)	+1 (0,4)	1429,0
9	0 (1:1,5)	0 (3)	0 (0,2)	1229
10	0 (1:1,5)	0 (3)	0 (0,2)	1402
11	0 (1:1,5)	0 (3)	0 (0,2)	1290

**Tabela 3-** Resultados (área de pico cromatográfico) dos ensaios experimentais do planejamento fatorial completo 2³, com três replicatas no ponto central (ensaios 9 a 11), para a otimização da ELL-PBT do flutriafol.

Através dos resultados da triagem obtidos pela analise do planejamento  $2^3$  (Tabela 3), pode ser verificado que a variável 1 e a interação da variável dois com a três são significativas para o sistema. E o que o experimento 7 foi aquele em que se obteve a maior área cromatográfica (variável 1 no nível -1 e a variável 2 e 3 no nível +1). Os erros associados a cada efeito das variáveis foram avaliados pelo tese t ( $\alpha$  = 0,05) e são mostrados na Tabela 4. Ou seja, a menor proporção de solvente orgânico

acetonitrila facilitou a extração do flutriafol e que o tempo de extração e quantidade de sal (efeito salting out) são importantes para essa extração.

Variáveis		A
variaveis	Efeitos	р
Média	1425,45	7,9358 x 10 <sup>-05</sup>
1	-701,25	0,0079
2	301,25	0,0722
3	-195,75	0,1746
1 × 2	-91,75	0,4673
1 × 3	98,25	0,4395
2 × 3	416,75	0,0326
1 × 2 × 3	90,75	0,4717

**Tabela 4-** Valores dos efeitos e do parâmetro p (α = 0,05) para cada variável estudada no planejamento fatorial completo 2³ para a otimização das condições experimentais do sistema de extração do flutriafol por ELL-PBT. Os valores em negrito são os que se mostraram significativos de acordo com o valor de p (p < 0,05). 1= proporção solução aquosa flutriafol (4,0 mgL-¹)/acetonitrila; 2= Tempo de agitação (min); e 3= Adição de NaCl (mg/L).

Com os resultados obtidos foi possível obter uma modelagem matemática significativa para área cromatográfica (A) p = 0.0 para o modelo (Tabela 5). O coeficiente de determinação (R²) foi de 0,9573.

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.		р
Regressão	2,0x10 <sup>6</sup>	7	2,20x10 <sup>5</sup>	9,601	SG	0,0
Resíduos	73278	3	24426			
F. Ajuste	57880	1	57880	7,518		0,1
Erro Puro	15395	2	7699			
Total	3,0x10 <sup>10</sup>	10				
% variação explicada				105,9		
% máx. de variação explicável				99,01		

**Tabela 5**- Tabela ANOVA para o modelo matemático obtido pelo planejamento fatorial 2³ para a otimização das condições de extração de flutriafol por ELL-PBT. FV = Fonte de variação, SQ = soma quadrática, nGL = número de graus de liberdade, Fcalc = valor do teste F calculado, SG = significativo e p = parâmetro estatístico p.

Com os dados fornecidos pela Tabela 5 podemos verificar que o modelo se ajustou com 99,01 % de variação comparada e obteve uma regressão siginificativa de acordo com o parâmetro estatístico indicado pelo teste t ( $\alpha = 0,05$ ).

## 3.2 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL - MODELO QUADRÁTICO CÚBICO DE TRÊS VARIÁVEIS

Com a finalidade de aprofundar o estudo da influência das variáveis e otimizar o sistema de extração, isto é, obter a maior área de pico cromatográfico na extração do flutriafol por ELL-PBT realizou-se o planejamento composto central cúbico (aplicação da metodologia de superfície de resposta).

Os resultados obtidos no estudo da triagem nos indicaram que as melhores condições de extração (ensaio 7 de maior área cromatógrafica) foram a proporção de solução aquosa de flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/acetonitrila de 1:1, tempo de extração de 4 min e concentração salina de 0,4 mgL<sup>-1</sup>. Desta maneira, esse ensaio foi utilizado como ponto central no estudo da metodologia de superfície de resposta.

Todos os dezessete experimentos foram realizados como descritos no item 2.4, após analisados por GC/MS. Para cada experimento, as áreas dos picos referentes a m/z = 123 foram extraídas e inseridas na planilha eletrônica (TEÓFILO,2006). Na Tabela 6 são mostrados os resultados obtidos.

Ensaio	Proporção H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN (v:v)	Tempo (min)	Adição de Sal (mg*L <sup>-1</sup> )	A <sub>cro</sub>
1	-1 (0,5)	-1 (2)	-1 (0,2)	91465,0
2	+1 (1,5)	-1 (2)	-1 (0,2)	37755,0
3	-1 (0,5)	+1 (6)	-1 (0,2)	40598,0
4	+1 (1,5)	+1 (6)	-1 (0,2)	37270,0
5	-1 (0,5)	-1 (2)	+1 (0,6)	141033,0
6	+1 (1,5)	-1 (2)	+1 (0,6)	488650
7	-1 (0,5)	+1 (6)	+1 (0,6)	76949,0
8	+1 (1,5)	+1 (6)	+1 (0,6)	41624,0
9	-1 (0,5)	0 (4)	0 (0,4)	3305,0
10	+1 (1,5)	0 (4)	0 (0,4)	13029,0
11	0 (1)	-1 (2)	0 (0,4	8291,0
12	0 (1)	+1 (6)	0 (0,4)	20749,0
13	0 (1)	0 (4)	-1 (0,2)	2703,0
14	0 (1)	0 (4)	+1 (0,6)	15735,0
15	0 (1)	0 (4)	0 (0,4)	3880,0
16	0 (1)	0 (4)	0 (0,4)	21937,0
17	0 (1)	0 (4)	0 (0,4)	2103,0

**Tabela 6**- Resultados (área de pico cromatográfico) dos ensaios experimentais do planejamento composto central - modelo quadrático cúbico, com três replicatas no ponto central (ensaios 15 a 17), para a otimização da ELL-PBT do flutriafol.

Através dos resultados da metodologia de superfície de resposta obtidos pela analise do planejamento quadrático cúbico (Tabela 6), pode ser verificado que a variável 1 é significativa para o sistema. E o que o experimento 5 foi aquele em que se obteve a maior área cromatográfica (variável 1 e 2 no nível -1 e 3 no nível +1). Os erros associados a cada efeito das variáveis foram avaliados pelo tese t ( $\alpha$  = 0,05) e são mostrados na Tabela 7.

Variáveis	A	
variaveis	Coeficientes	р
0	-2221	0,683
1	-17481	0,037
2	-11022	0,086
3	11442	0,081
1 × 1	19033	0,105
2 × 2	25386	0,063
3 × 3	20085	0,096
1 × 2	13403	0,075
1 × 3	-8807	0,151
2 × 3	-2497	0,586

**Tabela 7-** Valores dos efeitos e do parâmetro p ( $\alpha$  = 0,05) para cada variável estudada no planejamento composto central - modelo quadrático cúbico, para a otimização das condições experimentais do sistema de extração do flutriafol por ELL-PBT. Os valores em negrito são os que se mostraram significativos de acordo com o valor de p (p < 0,05). 1= proporção solução aquosa flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/acetonitrila; 2= Tempo de agitação (min); e 3= Adição de NaCl (mg/L).

Com esses resultados é possível obter uma modelagem matemática significativa para área cromatográfica (A) p = 0.026 para o modelo (Tabela 8). O coeficiente de determinação (R²) foi de 0,8585.

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.		р
Regressão	2,0x10 <sup>10</sup>	9	2,0x10 <sup>9</sup>	4,7203	SG	0,02647
Resíduos	3,0x10 <sup>9</sup>	7	5,0x10 <sup>8</sup>			
F. Ajuste	3,0x10 <sup>9</sup>	5	6,0x10 <sup>8</sup>	4,8862		0,17857
Erro Puro	2,0x10 <sup>8</sup>	2	1,0x10 <sup>8</sup>			

Total	2,0x10 <sup>10</sup>	16	
% variação explicada			85,85
% máx. de variação			
explicável			98,93

**Tabela 8-** Tabela para o modelo matemático obtido pelo planejamento composto central - modelo quadrático cúbico, para a otimização das condições de extração de flutriafol por ELL-PBT. FV = Fonte de variação, SQ = soma quadrática, nGL = número de graus de liberdade, Fcalc = valor do teste F calculado, SG = significativo e p = parâmetro estatístico p.

De acordo com os dados apresentados na tabela 8, verifica-se que o modelo obteve regressão significativa e se ajustou com 98,93 % de variação comparada de acordo com o parâmetro estatístico indicado pelo teste t ( $\alpha = 0,05$ ).

#### 3.3 ESTUDO UNIVARIADO

De acordo com o resultado obtido no estudo da superfície de resposta (ítem 3.2) a variável proporção de solução aquosa de flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/acetonitrila é a única significativa e o ensaio 5 do planejamento (Tabela 6) foi o que proporcionou maior área cromatográfica. Dessa maneira, foi realizado um estudo univariado da proporção solução aquosa de flutriafol (4,0 mgL<sup>-1</sup>)/acetonitrila, mantendo fixos o tempo de agitação de 2 min e a concentração da solução salina de 0,6 mgL<sup>-1</sup>, de 1:0,25; 1:0,40;1:0,50; 1:0,60; e 1:0,75.

Os resultados obtidos, após leituras cromatográficas (por GC-MS) das áreas de cada ensaio, com o estudo univariado são apresentados na Tabela 9.

Ensaio	Proporção H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN (v:v)	Tempo (min)	Adição de Sal (mg*L <sup>-1</sup> )	A <sub>cro</sub>
1	(1:0,25)	(2)	(0,6)	6728,0
2	(1:0,4)	(2)	(0,6)	4089,0
3	(1:0,5)	(2)	(0,6)	68903,0
4	(1:0,6)	(2)	(0,6)	353,0
5	(1:0,75)	(2)	(0,6)	424,0

**Tabela 9-** Resultados (área de pico cromatográfico) dos ensaios experimentais do estudo univariado para a otimização da ELL-PBT do flutriafol.

Ressaltamos que planejamento composto central mostrou que apenas a variável proporção de solução aquosa do flutriafol/acetonitrila foi significativa no seu nível inferior (ou seja, a proporção 1:0,5; ensaio 5) e o mesmo resultado foi constatado

no estudo univariado. Isso significa que as variáveis se ajustaram perfeitamente ao planejamento e dessa forma o complemento desses resultados fornecido pelo estudo univariado serviu para comprovar que as condições do ensaio 5 realizado no planejamento composto central é aquele que fornece a melhor área cromatográfica do íon m/z 123 do flutriafol.

## 3.4 DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA FLUTRIAFOL UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS

Utilizando o processo descrito no tópico 2.6, condição já otimizada de acordo com os estudos realizados com os planejamentos fatoriais. Foi realizado três processos de degradação usando as nanopartículas de Fe/Ni, Fe/Cu e Cu. As amostras foram analisadas por GC/MS de acordo com o ítem 2.2.

Os resultados normalizados das áreas cromatográficas dos tratamentos realizados com as nanopartículas são mostrados nas Figuras 01, 02 e 03.

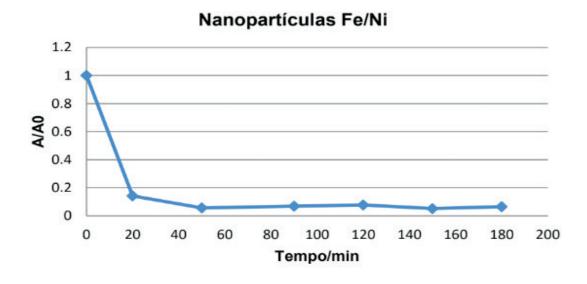
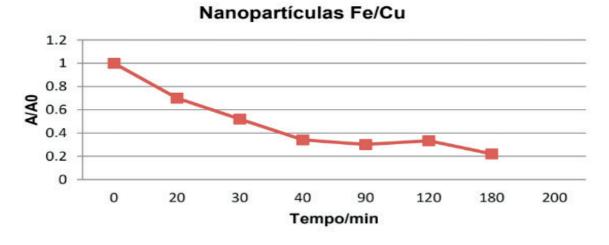
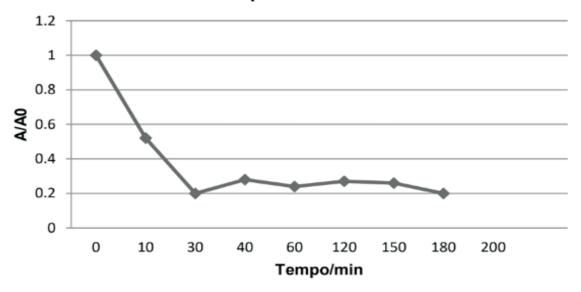


Figura 01 – Taxas de degradação (por GC-MS) do flutriafol em meio aquoso proporcionado pelas nanopartículas de Fe/Ni em função do tempo reacional.



**Figura 02** – Taxas de degradação (por GC-MS) do flutriafol em meio aquoso proporcionado pelas nanopartículas de Fe/Cu em função do tempo reacional.

#### Nanopartículas Cu



**Figura 03** – Taxas de degradação (por GC-MS) do flutriafol em meio aquoso proporcionado pelas nanopartículas de Cu em função do tempo reacional.

Após análise de cada figura verificou-se que as nanopartículas de Fe/Ni causaram uma maior taxa de degradação do fungicida flutriafol, 80,0 % após 20 min de tratamento.

A taxa de degradação do flutriafol na presença das nanopartículas de Fe/Cu foi de cerca de 75,0 % após 40 min de tratamento e com 180 min atingiu-se 80,0 % de degradação.

As nanopartículas de Cu proporcionaram uma taxa de degradação de 80,0 % após 30 min de tratamento, sendo que esta taxa se manteve com 180 min de tratamento.

Ressalta-se que as análises por GC/MS realizadas também no modo SCAN não detectaram nenhum produto de degradação. Desta maneira verifica-se que as nanopartículas utilizadas nesse trabalho tem um grande potencial de degradação do fungicida flutriafol nas condições estudadas.

#### 4 I CONCLUSÃO

Os dados obtidos nesse trabalho permitem concluir que o objetivo de desenvolver uma metodologia de degradação do futriafol nas matrizes de água por aplicação de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni, Fe/Cu e Cu analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi alcançado.

A otimização da metodologia de extração do flutriafol de soluções aquosas para análise por GC/MS foi realizada com sucesso utilizando as ferramentas estatísticas de planejamentos fatoriais.

O poder de degradação das nanopartículas no fungicida flutriafol foi comprovado, com destaque para a nanopartícula de Fe/Ni que antigiu uma taxa de 80,0 % com um

tempo de reação mais rápido. E com 180 min de reação os valores de degradação foi acima de 90%.

As nanopartículas de Fe/Cu e Cu também se mostraram promissoras na degradação do flutriafol atingindo, ambas uma taxa de 80,0 % de degradação com 180 min de reação.

Assim, a pesquisa realizada foi de fundamental importância no estudo de alternativas capazes de minimizar problemas ambientais decorrentes da contaminação de rios e lençóis freáticos pelo fungicida flutriafol. O atual trabalho permite agora, ter uma fonte relevante de pesquisa para estudos nessa área que posteriormente deve ser em matrizes de solo.

O trabalho descrito pode ser relevante na elaboração de futuras pesquisas sobre degradação de fungicidas da classe triazol em meio aquoso utilizando nanopartículas de Fe/Ni, Fe/Cu e Cu .

#### **5 I AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem as instituições que apoiaram a realização deste projeto: Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade Federal do Espirito Santo, Universidade Federal de Viçosa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) projeto SICONV 793988/2013.

#### **REFERÊNCIAS**

ALMEIDA, Vicente E. S.; CARNEIRO, Fernando F.; VILELA, Nirlene J.. Agrotóxicos em hortaliças: segurança alimentar, riscos socioambientais e políticas públicas para promoção da saúde. Rev. Tempus. Actas em Saúde Coletiva, vol. 4, n. 4, p. 84-99. 2009.

BURDA, C. et al. **Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes**. Chemistry Revie, v. 105, p. 1025–1102, 2005.

DELLAMATRICE, Priscila M.; MONTEIRO, Regina T. R.. **Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas**. Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, Dec. 2014. Encontrado em <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1415-43662014001200014&Ing=en&nrm=iso">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1415-43662014001200014&Ing=en&nrm=iso</a>. Acessado em 04 de junho de 2017. http://dx.doi. org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301.

DEPARTAMENTO INGLÊS DE COMÉRCIO E INDÚSTRIA (UK Department of Trade and Industry - DTI). **Publicly availabe specification PAS 71:2005 Vocabulary — Nanoparticles**. Reino unido da Grã Bretanha e norte da Irlanda,2005.

LIU, W. J.; QIAN, T. T.; JIANG, H. **Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants**. Chemical Engineering Journal. v. 236, p. 448–463, 2014.

McGrath, M.T.2004. What are Fungicides. The Plant Health Instructor.

2012 Trans. Piérri Spolti, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Encontrado em: <a href="https://www.apsnet.org/edcenter/intropp/topics/Pages/fungicidesPort.aspx">https://www.apsnet.org/edcenter/intropp/topics/Pages/fungicidesPort.aspx</a>. Acessado em 05 de junho de 2017.

MAPA-MINISTERIO DA AGRICULTURA PECUARIA E ABASTECIMENTO-MAPA. **Consulta de Ingrediente Ativo**. Disponível em: <a href="http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\_cons/!ap\_ing\_ativo\_detalhe\_cons?p\_id\_ingrediente\_ativo=12">http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\_cons/!ap\_ing\_ativo\_detalhe\_cons?p\_id\_ingrediente\_ativo=12</a>>. Acessado em: 19 de set. 2016.

**MINISTERIO DA AGRICULTURA PECUARIA E ABASTECIMENTO**: Disponível em:<a href="http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira">http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira</a> . Acessado em: 26 de jul. 2017.

OLIVEIRA, M. A. P., ANTUNIASSI, U. R., **Eficácia do Flutriafol e do Flutriafol + Tiocianato Metílico com gotas finas ou médias no controle da ferrugem asiática da soja**, Revista Energia na Agricultura, v. 26, n.1, p. 94-112, 2011.

OURIQUE, M. F.; Sousa, P. V. F.; Oliveira, A. F.; Lopes, R. P.. **Comparative study of the direct black removal by Fe, Cu, and Fe/Cu nanoparticles**. Springer-Verlag GmbH Germany, parte da Springer Nature 2018. Emcontrado em: <a href="https://doi.org/10.1007/s11356-018-2842-0">https://doi.org/10.1007/s11356-018-2842-0</a>>. Acessado em 19 de jul. 2018.

TEÓFILO, R. F.; Ferreira, M. M. C.. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Química Nova, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.